TITLE:

線形熱力学における現象論式の構造とエントロピー消滅の役割

AUTHOR(S):

高山, 光男

CITATION:

高山, 光男. 線形熱力学における現象論式の構造とエントロピー消滅の役割. 物性研究 1983, 40(1): 1-8

ISSUE DATE:

1983-04-20

URL:

http://hdl.handle.net/2433/90906

RIGHT:

京都大学学術情報リポジトリ KURENAI 紅 Kyoto University Research Information Repository

物性研究 40－1（1583－4）

線形熱力学における現象論式の構造とエントロピー消滅の役割り

東邦大学・薬学部　高山光男

（1983年3月4日受理）

要　旨

秩序形成の熱力学的要因としてエントロピー消滅を考慮することによって，構造をもつ二つの現象論式が導かれた。それぞれ，一般化力と現象論係数とが構造をもつ。一般化力が構造をもつ場合には，平衡の特別な性質として，準安定平衡状態を表わす現象論的形式が導かれる。線形領域において，エントロピー消滅は解析力学的な反作用または束縛を意味しており，対称化因子としての役割りをもつ。一般化力が構造をもつ現象論式を用いることによって，ガウスの最小束縛の原理のもつ形式と同様の局所エントロピー生成の式が得られる。この式から，エントロピー生成速度極小の定理[1] と一致する形式が導かれた。最後に，現象論係数が構造をもつ現象論式を用いることによって，オームの法則が解析され，ジュール熱がエントロピー生成の形で導かれた。また，エントロピー消滅のための現象論係数と対称性の破れとの関係が，超伝導現象を例として検討された。

§1　はじめに

自然に起こり得るほとんどすべての変化がエントロピー生成的であるのに対し，しばしば熱力学的連結によって，エントロピー消滅的な変化も起こり得ることが知られている。[1]動的秩序の形成は，このエントロピー消滅によって直接説明されるのではないかとして我々は，エントロピー消滅のための一般化力と局所エントロピー消滅の式を，それぞれ次のように定義した。[2]

$$\overline{x} = dj \tag{1}$$

$$\left.\begin{aligned} \overline{\sigma}[S] &= j\,\overline{x} \\ &= dj^2 \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

但しここで，d は負の符合をもつ現象論係数，j は非線形領域における一般化流れで，一般化力xを直接の原因としている。定義(1)は，エントロピー消滅がエントロピー生成によって引き起こされるという一方向的な因果関係を示しており，通常の力と流れとの関係を逆転させている。この逆転的な因果関係が可能かどうかは，現象論係数dの自然における実在性と直接関係しているが，上の定義とともにまだ仮定の段階である。第二法則の経験的正しさとともに，我

々もまた自然にエントロピーの減少する過程を否定するが，エントロピー変化のこの一方向性が物理的基礎づけに欠けているということも認めなければならない。[3] しかし，我々のエントロピー消滅の導入は伝統的な因果律に基礎をおくものであり，決してそれ自身で自然に秩序形成が起こるといっているのではない。そればかりか，定義(1)の一方向的な因果関係は第二法則を支持するものでもある。エントロピー消滅の導入は，非線形領域における動的秩序形成の熱力学的要因を探る目的で成されたのであるが，その基礎づけとしてここでは，現象論係数dの性質と役割りを調べておく必要があろう。本稿では，扱いが簡単な線形領域における議論を通して，エントロピー消滅の役割りを明らかにしたい。

§ 2　熱力学的に連結された現象論式

複雑な交差係数をもたず，ただ一つの直接的な現象論係数で表わされる最も簡単な現象論式を

$$j = l\,x \tag{3}$$

とおく。これは先に述べたように非線形領域における力と流れの関係で，l は現象論係数である。前報で行なったように，[2] エントロピー生成と消滅とが連結した現象論式を

$$J = l(\,x + \overline{x}) \tag{4}$$

と書く。また，$\overline{x}$ の定義として(3)式を用いれば

$$\overline{x} = d\,l\,x \tag{5}$$

となる。(4)式において，現象論係数 l が二つの一般化力に共通であるということは必ずしも自明なことではない。定義(5)における一般化力が交換可能という場合にだけ成立し，このときには次のような関係が可能である。

$$\left.\begin{aligned} \overline{j} &= l\,\overline{x} \\ x &= d\,l\,\overline{x} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

これから，運動論的な詳細つり合いの形式が得られる。

$$\left.\begin{aligned} J &= l\,x + l\,\overline{x} \\ &= j + \overline{j} \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

各々の流れに対して局所エントロピー生成を比較すれば，区別のできない本質的に等価な形式の生じることがわかる。

$$\left.\begin{aligned} \sigma[S] &= j\,x = l\,x^2 > 0 \\ &= \overline{j}\,\overline{x} = l\,\overline{x}^2 = \sigma[\overline{S}] > 0 \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

我々が区別できるのは，局所エントロピー消滅の式を用いた場合だけである。

$$\bar{\sigma}[S] = j\,\bar{x} = dj^2 < 0 \tag{9}$$

それ故，局所エントロピー生成の連結された形式は

$$\left.\begin{aligned}\sigma[S] &= \sigma[S] + \bar{\sigma}[S] \\ &= j\,x + j\,\bar{x}\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

という一方向の流れj のみを含むものとなる。すなわち，秩序形成の問題にとって逆方向の力$\bar{x}$は意味をもつが，逆方向の流れ$\bar{j}$ は重要でないということがわかる。

§ 3　構造をもつ現象論式

基本的な現象論式(4)は，二通りの考え方をすることが可能である。(4)式において，エントロピー消滅機構のある場合の流れJ に共役な一般化力はxではなく，$(x + \bar{x})$である。ここで，

$$X \equiv (x + \bar{x}) \tag{11}$$

とおくことによって，(4)式は

$$\left.\begin{aligned}J &= l(x + \bar{x}) \\ &= l\,X\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

と書くことができる。また，定義(5)を用いて(4)式を書きかえれば

$$\left.\begin{aligned}J &= l(1 + l\,d)x \\ &= Lx\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

となる。ここで，

$$L \equiv l(1 + l\,d) \tag{14}$$

を用いた。これらの現象論式(12)と(13)はそれぞれ，一般化力Xと現象論係数L について構造をもつことがわかる。一般化力の構造に関していえば，構造が線形結合で表わされるのは平衡熱力学に特有であるということが報告されている。[4)] ここでは局所形式で議論しているので，線形結合で表わされる構造は局所平衡系に対するものであることがわかる。

上の二つの現象論式(12)と(13)を平衡状態で比較してみると興味ある相異が得られる。平衡状態では一般化力x はゼロであるから，真の安定平衡状態を表わす現象論的形式は

$$J = 0,\quad x = 0 \tag{15}$$

となる。ところが(12)式では，一般化力x が有限の値をもつにもかかわらず流れがゼロであるという状況が生じる。

$$J = 0,\quad X = 0,\quad x > 0 \tag{16}$$

これは，変化に対する熱力学的可能性があるにもかかわらず，実際に変化が進まないという特殊な平衡状態で，準安定平衡状態と呼ばれる。構造をもつ現象論式のこのような違いは，非平

衡現象の種類とそれに用いるべき現象論式との間に密接な関係のあることを示唆するものであるが，これについては後日報告されるであろう。

§4　エントロピー生成速度の極小性

線形領域で成立するとされているエントロピー生成速度極小の定理[1]は，古典的な解析力学におけるガウスの最小束縛の原理にその基礎をおいている。[5] この原理は，束縛を z とおいて

$$z=(f-m\alpha)^2=\min \tag{17}$$

で与えられ，(　　) 内は運動方程式を静力学的なつり合いの形式にしたもので，

$$(f-m\alpha)=0 \tag{18}$$

である。系の運動を制限する束縛は，その系に作用する加動力 f_i とつり合っているとして，仮想仕事をする場合には

$$f=f_i+f_c=0 \tag{19}$$

となり，f_c は束縛力である。しかし，束縛力とは加動力があることによってだけ意味をもつものであり，通常，式中に現われることはほとんどない。(18)式は運動している質点系に対するものであるが，$-m\alpha$ で表わされる慣性抵抗の項は，慣性質量mにともなう加速のしにくさ，または束縛としての意味をもっている。これから，(17)式と(18)式は次のように書けるだろう。

$$z=(f_i+f_c)^2=\min \tag{20}$$

$$(f_i+f_c)=0 \tag{21}$$

このアナロジーを現象論式(4)に用いるならば，エントロピー消滅のための一般化力 $\overline{x}$ は，加動力によってだけ意味をもつ束縛力 f_c に対応する。(21)式では加動力 f_i がどのようにして伝搬するかということについては何もいわないが，現象論式ではその伝搬経路がはっきりしている。すなわち，

$$x\to l\to j\to d\to\overline{x} \tag{22}$$

となっている。この伝搬が理想的である場合には，エントロピー生成はゼロとなるのである。これはまた，仮想仕事の原理の一つの表現でもある。ところが，微視的ゆらぎの影響が伝搬を非理想的なものとしたり，摩擦の影響がエントロピー生成となって現われてくるのである。ここでは，現象論式(12)を用いることによって，平衡近傍における局所エントロピー生成速度の極小性を導く。(12)式から，局所エントロピー生成の式は

$$\left.\begin{aligned}\sigma[S]&=JX\\&=l(x+\overline{x})^2\end{aligned}\right\} \tag{23}$$

となり，この形式はすでにガウスの最小束縛の形となっている。定義(5)を用いれば

$$\sigma\,[S] = l\,x^2(1 + 2ld + l^2d^2) \tag{24}$$

となる。この式をdに関して二回偏微分する。

$$\left\{\frac{\partial^2 \sigma\,[S]}{\partial d^2}\right\}_{l,x} = l\,x^2 \frac{\partial}{\partial d}(2l + 2l^2 d) \tag{25}$$

$$= 2l^3 x^2 > 0 \tag{26}$$

(25)式から極小値では

$$d = -\frac{1}{l} \tag{27}$$

の関係があり，このときにはエントロピー生成はゼロとなる。これは理想的な場合であり，いつでも関係(27)が成立していて，ゆらぎがない場合に対応している。しかし，現象論係数dがその平衡値近傍でゆらいでいる場合には，ゆらぎにともなうエントロピー生成が生じるのである。そして，このゆらぎにともなうエントロピー生成速度が極小になるように系の状態が決まるというのがプリゴジンの定理[1)]でもある。我々の場合，エントロピー消滅を考慮することによって，エントロピー生成速度の極小性が導かれた。これは，ゆらぎが成長しない限り，系の従う規準であるが，ゆらぎが成長する場合には現象論係数dはゼロへ近づき，その結果としてエントロピー消滅機構は消えることになる。このとき明らかに，局所エントロピー生成は，非線形領域におけるエントロピー生成に等しくなる。

$$\sigma\,[S] = l\,x^2 = \sigma\,[S] \tag{28}$$

§ 5　線形領域におけるエントロピー消滅の役割り

エントロピー消滅の導入は，現象論式に構造を与え，その結果としてエントロピー生成速度極小の定理に導いた。線形領域におけるエントロピー消滅の役割りは，次の二つの式

$$X \equiv (x + \overline{x}) = 0 \tag{29}$$

$$\left\{\frac{\partial^2 \sigma\,[S]}{\partial d^2}\right\}_{l,x} > 0 \tag{30}$$

でいい表わすことができよう。エントロピー消滅は，系の安定性に役立っているばかりでなく，(29)式からわかるように対称化因子としての役割りももっている。また，平衡の熱力学では，(29)式のような一般化力のつり合いという意味での対称性の他に，その線形結合からくる別な意味での対称性（等価性）も指摘されている。[4)] 局所平衡の形式で考える限りにおいて，これらの対称性は成立しているのである。

力と流れとが線形的である輸送現象において，エントロピー消滅がどのような役割りをして

いるか調べてみる。電気伝導に関するオームの法則は

$$I=\frac{1}{R}E \tag{31}$$

で与えられ，I は電流密度，Rは電気抵抗，そしてEは二点間の電位差で電圧である。この現象を記述する式として，現象論係数が構造をもつ(13)式を用いよう。

$$J=Lx \tag{13}$$

から，局所エントロピー生成の式は

$$\left.\begin{aligned}\sigma〔S〕&=Jx\\&=Lx^2\end{aligned}\right\} \tag{32}$$

で与えられる。(31)式と(13)式とを直接対応させることにより，電気伝導に関する局所エントロピー生成は

$$\left.\begin{aligned}\sigma〔S〕&=Lx^2\\&=\frac{1}{R}E^2\\&=\frac{1}{R}(IR)^2\\&=RI^2\end{aligned}\right\} \tag{33}$$

と書くことができる。最後の形式は，単位時間あたりに発生するジュール熱に他ならない。すなわち，ジュール熱の発生速度は

$$\left.\begin{aligned}q&=l\,(1+ld)E^2\\&=lE^2+l^2dE^2\end{aligned}\right\} \tag{34}$$

と書くこともできよう。またオームの法則は

$$I=l(1+ld)E \tag{35}$$

で与えられ，ここで

$$\frac{1}{R}\equiv l(1+ld) \tag{36}$$

の関係を見れば，電気抵抗が大きい場合にはエントロピー消滅のための現象論係数d の値は，負の方向に大きくなければならない。もし電気抵抗が無限大であるとすれば，平衡における関係(27)が成立する。すなわち，

$$R\to\infty \qquad d\to-\frac{1}{l} \tag{37}$$

現象論係数 l は温度に無関係であるとすれば，温度の低下とともに，d はゼロへ向かって変化するであろう。電圧が一定という条件下で電流密度を最大にするのには，

$$I \to I_{\max} \qquad d \to 0 \tag{38}$$

とすればよいことがわかる。しかし，このときにも電気抵抗は現象論係数 l によって有限の値をもつことに注意したい。この場合，現象論式は非線形流れの式で与えられる。

$$\left.\begin{aligned} j &= l\,x \\ &= l\,E = I_{\max} \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

現象論係数d がゼロになることは，極低温における相転移に対応するものであろう。これはエントロピー消滅機構の消えることを意味しているが，または，対称性の破れといいかえることもできる。エントロピー消滅は対称化因子としての性質をもつからである。このような解釈が正しいとすれば，非線形領域での現象論式に対応する(39)式は，電流に関する超伝導状態を表わしているということができよう。一般化力が構造をもつ場合の前項での議論では，対称性の破れはゆらぎの成長ということで説明され(28)式が得られた。(28)式は，現象論式としては(39)式と同じものであるが，現象論係数が構造をもつ場合のここでの対称性の破れは，単にゆらぎの成長ということでは説明できない。このことは更に研究の余地があるが，おそらく，それぞれの局所エントロピー生成の式が，エントロピー消滅のための現象論係数d に関して二次式であるか一次式であるかによっているのであろう。

§6　おわりに

本稿では，線形領域におけるエントロピー消滅の役割りを調べたが，従来の非平衡線形熱力学に新しい知識を与えるような結果は得られなかった。但し，エントロピー消滅という考えの導入によっても線形熱力学を正しく記述できるということである。我々のここでの目的は，エントロピー消滅の線形熱力学的な基礎づけであった。これは，将来に非線形領域における動的秩序形成の問題を熱力学的に扱えるようにするためである。線形領域から非線形領域への相転移と関連した対称性の破れの問題がある。そして，非線形領域でのエントロピー消滅の導入は，本来はこの問題の解決の後にくるものでもある。しかし我々は，これらを補いながら同時に進めてゆくつもりである。ここで，我々の主張する三つの基本的な結果は次の式に表わされている。

$$\sigma\,[S] = l\,x^2$$

$$\sigma\,[S] = \sigma\,[S] + \overline{\sigma}\,[S]$$

$$\overline{\sigma}\,[S] = dj^2$$

本稿を進めるにあたって，東邦大学薬学部での“非平衡熱力学と散逸構造を理解するためのゼミ”グループ内での議論が役立っていることを述べておきたい。

参 考 文 献

1) I. Prigogine: *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, 3rd ed.* (Wiley Interscience, 1967).

2) 高山光男：物性研究 **39** (1982) No. 5.

3) E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii: *Statistical Physics, 3rd ed. Part 1* (Pergamon Press, 1980) 29.

4) 高山光男：物性研究 **39** (1982) No. 6.

5) Bernard H. Lavenda: *Thermodynamics of Irreversible Processes,* (Macmillan Press, 1978) 64.